

WOOD HAVING CAPABILITY FOR STERILIZING WOOD-ROTTING FUNGUS AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP10272610

Publication date: 1998-10-13

Inventor: TAKASAKI HIROYOSHI

Applicant: KYODO KUMIAI BIO RAITOYUUGOU; TAKASAKI HIROYOSHI

Classification:

- international: **B27K3/32; B27K3/16**; (IPC1-7): B27K3/32

- European:

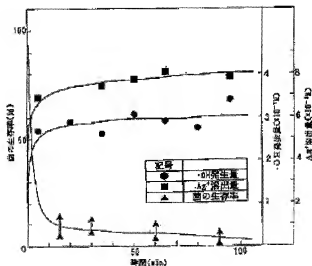
Application number: JP19970094835 19970329

Priority number(s): JP19970094835 19970329

Report a data error here

Abstract of JP10272610

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain breed of wood rotting fungi penetrated into a place in which water content coexists by a method wherein wood is impregnated with silver-ion substituted zeolite of a specific particle size or under. **SOLUTION:** Zeolite of 500 μm or under particle size is used. For example, A-type zeolite of 2 μm average particle size is dipped in diluted solution of silver nitrate, replacement treatment to a silver ion is executed, and silver ion replaced A-type zeolite is adjusted. Besides, wood is charged into a hermetically sealed container. An inside of the container is evacuated with a vacuum pump, dispersion liquid in which the silver ion exchanged A-type zeolite is mixed is charged therein, and the wood is dipped in the aqueous solution. Then, the container is kept pressurized. The wood is taken out, allowed to stand in the shade, and dried naturally. When water penetrates the wood, the silver ion supported with the zeolite is eluted by being induced with the water content, wood deteriorating fungi are annihilated with high bacteriocidal capacity of a hydroxyl radical generated thereby, and damage of termite is eliminated by restraining breeding of the rotting fungi.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特開平10-272610

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl.⁶

B 2 7 K 3/32

識別記号

B B A

F I

B 2 7 K 3/32

B B A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-94835

(22)出願日 平成9年(1997)3月29日

(71)出願人 597051883

協同組合 パイオライトユニー号
栃木県小山市大字小山/8番地10

(71)出願人 593206090

高崎 裕圭
栃木県宇都宮市下平出町950-13

(72)発明者 高崎 裕圭

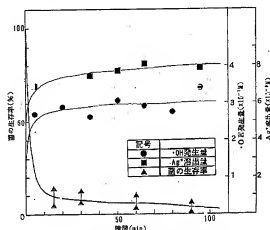
栃木県宇都宮市下平出町950番地13

(74)代理人 弁理士 平山 俊夫

(54)【発明の名称】 木材腐朽菌を殺菌する能力を備えた木材とその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】土壌汚染の問題なく木材腐朽菌の繁殖を抑制する。

【解決手段】粒径500ミクロン以下の銀イオンを担持させたゼオライトを木材組織内に含浸させ、水分が木材内に侵入したとき溶出した銀イオンと水との作用で発生するヒドロキシルラジカル($\cdot OH$)によって木材腐朽菌を殺菌する。

オオズラケにAg-A(300nm)を添加したときのAg⁺放出量、OH発生量、菌の生存率の経時変化
(27℃ 蒸留水200ml)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径500ミクロン以下の銀イオンを担持させたゼオライトを木材組織内に含浸させ、水分が木材内に侵入したとき溶出した銀イオンと水との作用で発生するヒドロキシラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）によって木材腐朽菌を殺菌することを特徴とする木材。

【請求項2】 木材組織内に含浸可能なゼオライトを調製し、該ゼオライトにイオン交換又は含浸によって銀イオンを担持させ、対象とする木材に減圧、加圧、超音波振動、擦り込みから成る群の少なくともいずれか一つの手段によって内部組織まで該ゼオライトを浸透させることを特徴とする木材の製造方法。

【請求項3】 ゼオライトがA型合成ゼオライトである請求項1記載の木材。

【請求項4】 ゼオライトがA型合成ゼオライトである請求項2記載の木材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、木材腐朽菌を殺菌する能力を備えた木材とその製造方法に関し、更に詳細には、銀イオンを担持させたゼオライトを木材組織内に含浸させ、該木材に水分が浸入した際に銀イオンを溶出させて木材腐朽菌を殺菌させる手段に関する。

【0002】

【技術的背景】木造建築物、土木物では木材腐朽とそれに伴う白蟻の害が大きな問題とされているが、そのほとんどは白蟻によるものと考えられる。即ち、木材中に、結露水、雨水、使用水、土中水等により水が侵入し、該水分に加えて酸素、温度、栄養の条件が揃うと、木材腐朽菌の胞子が発芽し、又は、植物遺体や土壌から木材腐朽菌の菌子が伸び、菌子が成長していく過程で木材の栄養分を吸収して、これを腐朽させる。木材腐朽菌は、広義には図11で示されている真菌類に属する菌のうち、木材を腐らす能力を有する菌をいうが、狭義には担子菌類に属するものをいう。該腐朽菌には褐色腐朽菌と白色腐朽菌及び軟腐朽菌とがあり、該褐色腐朽菌に汚染されて腐朽の始つた木材は、白蟻の誘引作用があり、誘引されて飛来した白蟻によって木材の内部まで食い荒らされて、食害がもたらされている。また、白色腐朽菌には誘引作用はないものの、該白色腐朽菌によって分解された木材は白蟻にとって非常に食べ易くなるため、同様にひどい食害がもたらされる。この現象は、最近の建築物が断熱化、密閉化を伴うに連れて、内部に結露水を生みやすく、被害が非常に増大する傾向にある。

【0003】

【従来の技術】これに対し、従来の白蟻駆除の手段は、防蟻剤を塗布するのが一般的で、具体的には、(a)虫の神経を犯して殺す有機リン系殺虫剤、カーバメイト系殺虫剤、ヒスロイド系殺虫剤を散布方法、(b)クロム、銅、ヒ素化合物系防蟻剤を加圧式で注入する所謂C

C処理を散布方法、等が行われている。

【0004】しかし、(a)の手段は、有機系殺虫剤に揮発性があるため、建築後に有害な有機系殺虫剤の成分が室内に充満し、頭痛やめまい等の自律神経失調症を起こす恐れがある。又、(b)の手段では、クロム、銅、ヒ素等の重金属化合物を含むために土台の土壌が汚染され、家庭を解体しリサイクルしようとするとき、人体に有害なヒ素、六価クロム、銅等の成分が木材から溶け出し、あるいは汚染された土台近くの土壌が拡散して汚染を拡大させるおそれがある、等の問題が指摘されている。

【0005】一方、銀イオンを担持させた抗菌性セラミックスの存在が知られているが、これら抗菌性セラミックスは、主に細菌やカビを対象として抗菌性を発揮するものであり、従って木材腐朽菌のような菌と胞子とで繁殖するものには効力が弱く、白蟻対策として有効利用することとまで発展していない。またその抗菌機構も細菌やカビの-SH基に反応することに起因すると、日本防菌防蟻学会で認められているが、その確実な抗菌機能については認定されていない現状にある。

【0006】又、木製品に対する抗菌処理方法として、木製品の抗菌処理方法（特開平7-205115）が提案され、その概要は、酸化銀を数%添加したガラスを微粉砕して微細なガラス粒子を形成し、このガラス粒子を水中に分散させると共に、耐圧性処理容器内にまいた、食品用木箱等の木製品と前記ガラス粒子分散水を容れ該耐圧性処理容器を減圧、加圧することにより該ガラス粒子分散水を木製品の組織中に浸透させてなるものである。しかし、斯かる酸化銀は Ag_2O 又は AgO の形態であり、酸化力が弱く、細菌やカビの繁殖を抑制するには有効であっても、上記と同様、強力な木材腐朽菌に対する手段として応用できるものではない。

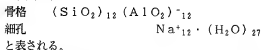
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に基づいてなされたもので、銀イオンを担持させたゼオライトの殺菌性に着目し、鋭意研究を重ねた結果、該ゼオライトの水中での殺菌作用の機構を究明し、水分が共存する場所から木材腐朽菌が侵入した場合に惹起される木材腐朽菌の繁殖に対し、その抑制に著効あることを見出し本発明を完成させたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】先ず、銀イオンを置換させた粒径500ミクロン以下のゼオライトの調製に入る。ゼオライトとは、その構造が正三角錐の4つの頂点にO、中心に Si^{4+} を持つ SiO_4 四面体と、 Si^{4+} に代って Al^{3+} が置換した SiO_4 四面体とが、四面体頂点の酸素原子を共有した3次元網目構造によって骨格が作られ、同時に隙間（細孔）を網目構造に包摂した特徴を有している。アルミニウムは3価のため、 AlO_4 四面体はマイナス1価を示し、アルミニウムの数だけ

ゼオライトはマイナスに帯電している。これを中和するため、ゼオライトはアルミニウム骨格近傍の細孔にプラスの電荷を持ったカチオンを、さらにこれに極性分子の水が配位している。従ってSiとAlの比が1:1の場合、最もマイナスチャージの割合が多くなり(Si-O-SiとSi-O-Alの結合は成立するが、Al-O-Alの結合は成立しないというLoewenstein則のため)、銀イオンの置換率が最も高くなる。A型ゼオライトの場合がそれに該当し、その単位格子あたりの組成は、



【0009】細孔内のカチオン(上式の Na^+)や水は動きやすく、ゼオライトが入っている溶液の条件によって他のカチオンに替りやすく、これが陽イオン交換である。従って、該ゼオライトに対し、硝酸銀溶液等の銀イオン溶液に浸漬させて、合成時もしくは貯存時から含まれている Na^+ イオン等のアルカリイオンと置換処理もしくは含浸処理し、所定の或いは可及的に多くの Ag^+ イオンを担持させたゼオライトを調製する。

【0010】このとき、ゼオライトの大きさは、天然ゼオライトの場合には粒径が500ミクロン以下とし、合成ゼオライトの場合には8ミクロン以下とするのが望ましい。これは建材、土木材等に多用される、ヒノキ、サワ、ヒバ、ブナ、ミズナラ等の木材の導管は、その管の直径が数10ミクロン〜数100ミクロンであり、後述のゼオライトの木材組織内への含浸を考慮した場合、その導管内に侵入させるに容易な粒径となるからである。その結果、ゼオライトの大きさは500ミクロン以下の粒径が適したものとなるが、天然ゼオライトの場合は、塊りを粉砕するのに手間を要するので、比較的大きな径の粒子を用いる方が経済的であり、逆に、合成ゼオライトは小さな微粒子から造粒していくため比較的小な粒子を用いる方が経済的であり、導管の口径との経済性などを勘案して粒径を選択するのが好ましいとする。

【0011】次に、該銀イオンを担持させたゼオライトを木材内部に浸透させる。これは、水分の木材内部への浸透に伴って表面だけでなく内部にまで侵入してくる木材腐朽菌に対し、これを可及的に多く死滅させるためである。浸透の方法は、その手段を問わないが、例えば、木材を一旦減圧し、導管内部の気泡、気化成分等を除去し、次いで、上記ゼオライトの懸濁液に浸漬させ、必要に応じて圧力、もしくは超音波振動を加え、あるいは攪り込むことによって導管を通じて組織内部への浸透を図る。

【0012】次に、水分が侵入した場合には、ゼオライト中に担持された Ag^+ イオンがそのような状態では水分中に溶出してくるかを検討した。それは、イオン交換現象が可逆過程であるため、銀イオン交換ゼオライトを水に

入れると、逆のイオン交換即ち銀イオンの溶出が避けられないためである。このときゼオライトが接する水溶液の種類によって溶出してくる銀イオンの量は異なる。従って、殺菌作用の第一の基礎である銀イオンの溶出について、銀イオン交換A型ゼオライトについて試験した。試験方法：27℃恒温槽中でオウズラタケ菌系を60時間培養して対数増殖させた培養器の蒸留水200ml中に3WT%銀イオン交換A型ゼオライト300mg(1.5g/L)を添加した。溶液の一部をサンプリングし、メンブランフィルタに通してオウズラタケ菌系を分離した後、溶液中の Ag^+ イオンの量をフレーム原子吸光分析装置で測定した。その結果は、図1の○印に示した通りであった。この結果、添加後、約5〜10分後には Ag^+ イオンが7μM($\text{M}=\text{mol/L}$)にも溶出し、水の侵入の後ゼオライトから直ちに水中に溶出した。この結果、侵入した水を利用して Ag^+ イオンが活性化し得ることが判明した。

【0013】次に、該ゼオライトから溶出した Ag^+ イオンが水溶液中で、どのような殺菌作用を果すのか、その機構を検討した。

試験方法：27℃恒温槽中でオウズラタケ菌系を60時間培養して対数増殖させた培養器の蒸留水200ml中に3WT%銀イオン交換A型ゼオライト300mg(1.5g/L)を添加し、5分、20分、35分、50分・と各時間において、サンプリングした液をメンブランフィルタに通して菌系を分離した後、溶液にDMPO(5, 5-dimethyl-1-pyrroline-1-oxide)を加え、溶液中のラジカルをスピントラップにするスピントラップ法によって電子共鳴(EPR)の測定を行った。EPRピークのH-テンボールによる定量結果は、図2、図3(a)〜(d)の通りであった。その結果、ラジカルのピークが観察されて、・OHラジカルの発現が確認され、且つ、それが5分、20分、35分、50分・と各時間において連続的に発現していることが確認された。この・OHラジカルの寿命は、 10^{-9} と非常に短命であるが、各測定時間において測定されたことから、連続的に発生していることがわかる。

【0014】又、上記 Ag^+ イオンの溶出量と・OHラジカル量との相互関係を調べるべく、オウズラタケ培養器の蒸留水200ml中に3WT%銀イオン交換A型ゼオライト300mgを加えた際の、 Ag^+ イオンの溶出量と・OHラジカル量の変化を求めた。その結果は図4の通りであり、 Ag^+ イオンの溶出量と・OHラジカル量との間には、一定割合で比例関係が認められた。

【0015】次に、上記 Ag^+ イオンの溶出と殺菌機構により、木材腐朽菌などの程度死滅するかを試験した。試験方法：27℃恒温槽中でオウズラタケ菌系及びカワラタケ菌系をそれぞれ60時間、48時間培養して対数増殖させた培養器の蒸留水200mlに3WT%銀イオ

ン交換A型ゼオライト300mg(1.5g/L)を添加し、27℃の恒温槽中で攪拌しながら経時的に培養器より1mlとり、寒天培地を注ぎ、72時間培養後、コロニーを数えた。その結果は、図5及び図6の通りであった。この結果、オオウズラタケでは、生存率は75mg添加のものは30分迄は指数級数的に減少し、4時間経過後には約80%程度まで減少し、以下、150mg、300mg、450mgにおいても、30分迄は指数級数的に減少し、300mgでは1時間後には90%以下に減少した。又、カワラタケでは、生存率は75mg添加のものは30分迄は指数級数的に減少し、2時間経過後には約90%以下にまで減少する。以下、150mg、300mg、450mgにおいても、30分迄は指数級数的に減少し、2時間後には95%以下に減少した。この結果、銀イオン交換A型ゼオライトと木材腐朽菌の減少とは一定の比例関係が認められることが確認された。尚、上記銀イオン交換A型ゼオライトの濃度は、木材中の濃度に換算すると、10cm³中の木材中に1.5gの割合で存在するものに相当し、少なくともこの濃度以上であれば、銀イオン交換A型ゼオライトによる木材中での殺菌性が発揮される。

【0016】次いで、A^{g+}イオンの溶出量と木材腐朽菌の生存率の変化を求めたところ図7の通りであり、又、○Hラジカル量と木材腐朽菌の生存率の変化を求めたところ図8の通りであった。更に、A^{g+}イオンの溶出量と○Hラジカル量と木材腐朽菌の生存率の3者の変化の関係をオオウズラタケとカワラタケについて求めたところ図9及び図10の通りであった。

【0017】このことから、A^{g+}イオンの溶出量及び○Hラジカル量の増加に伴って、木材腐朽菌の生存率が減少しているのが判明し、このことから、銀イオン交換A型ゼオライトからのA^{g+}イオンの溶出に伴って、○Hラジカルが発生し、該○Hラジカルの殺菌能によ

って木材腐朽菌が死滅するものと推定され、又、それが量的にも比例関係にあることが裏付けられた。

【0018】そして、該○Hラジカルによる木材腐朽菌の殺菌は、木材組織内に侵入した水の存在によって銀イオンの溶出が導かれ、且つ、その作用は水が侵入した場合にのみ機能し、それ以外ではゼオライトが銀イオンを格子中に担持し続けるので、恒常的に殺菌能力が維持される。

【0019】以上の作用機構に基づく本発明は、主に建築物の土台、柱材、壁材や、土木工事物等に適用できる外、木工製品等の木材腐朽菌による浸食が心配される木材製品に広く活用が可能である。

【0020】

【実施例】平均粒径2ミクロンのA型ゼオライトを硝酸銀の希釈溶液に浸漬し、銀イオンへの置換処理を行い、34%銀イオン交換A型ゼオライトを調整した。一方、木材としてサワラを選び、これを50mm×50mm×10mmに裁断した。次いで、上記木材を密閉容器内に投入し、真空ポンプを作動させて該容器内を20mmHgの減圧状態とし、そこに上記銀イオン交換A型ゼオライトを50g/Lの濃度に混合させた分散液を投入し、該水溶液に木材が浸る状態とした。次いで、該容器に加圧ポンプで5kg/cm²に加圧し、30分間維持した。該木材を容器から取り出し、常温で日陰に1週間放置して自然乾燥させた。

【0021】一方、27℃恒温槽中で培養増殖させたオオウズラタケ菌系を分散させた液を調整し、上記銀イオン交換A型ゼオライトを含浸させた木材に、該溶液を10ml滴下した。

【0022】該木材の変化を経時的に追跡調査した結果は以下の通りであった。

【表1】

経過	1週間後	1ヶ月後	2ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
菌の発生	認めず	認めず	認めず	認めず	認めず

【0023】

【発明の効果】以上の構成及び作用に基づいて本発明は以下の如き効果を奏する。

(1) 建材、土木材等の木材内に結露等で水分が侵入すると、その水分に誘引されてゼオライトに担持された銀イオンが溶出し、該銀イオンによって発生する○Hラジカルの高い殺菌力で木材腐朽菌が死滅し、腐朽菌の繁殖が抑制され、白蟻の害が皆無となるといった優れた効果を発揮する。

(2) 又、その殺菌能は、結露等による水の侵入がなければ、A^{g+}イオンはゼオライトに担持されたままの状態

で維持されるので、その効力を半永久的に維持することができ、従来の防腐剤が4〜5年で揮発して失効するのに対して著しく長寿命となる。

(3) 更に、ゼオライト及び銀イオンには揮発性がなく、人間が住む住居木材に用いても弊害がなく、且つ、解体してリサイクルしても人体に悪影響のある重金属がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】銀イオンの溶出量変化を示す図。

【図2】ラジカルの発現を示すESR測定図。

【図3】ラジカルの発現を示すESR測定図。

【図4】銀イオンの溶出量と・OHラジカルの発生量との関係を示す図。

【図5】オオウスラタケの生存率変化を示す図。

【図6】カワラタケの生存率変化を示す図。

【図7】銀イオンの溶出量と木材腐朽菌の生存率の関係を示す図。

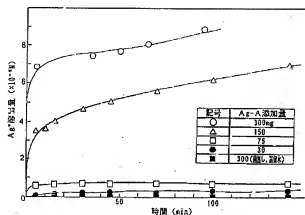
【図8】・OHラジカルの発生量と木材腐朽菌の生存率の関係を示す図。

【図9】オオウスラタケに銀イオンを添加したときの銀イオンの溶出量及び・OHラジカルの発生量と木材腐朽菌の生存率の関係を示す図。

【図10】カワラタケに銀イオンを添加したときの銀イオンの溶出量及び・OHラジカルの発生量と木材腐朽菌の生存率の関係を示す図。

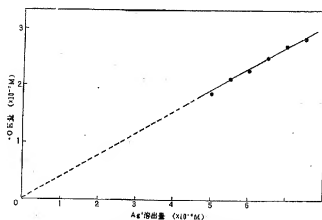
【図11】腐朽菌の分類学上の位置を示す図。

【図1】



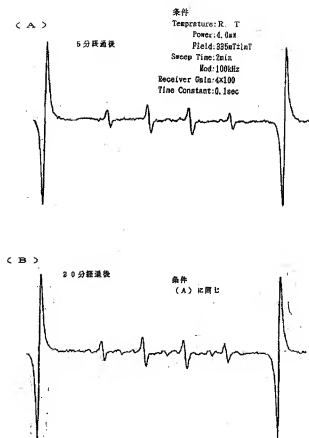
蒸留水中のオオウスラタケに数種の量の
Ag-Aを添加したときのAg⁺溶出量の経時変化
(27℃ 蒸留水200ml)

【図4】

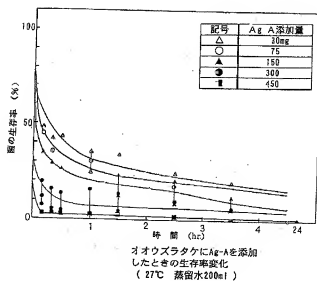


オオウスラタケにAg-A(300mg)を添加
したときのAg⁺溶出量と・OH発生量との関係
(27℃ 蒸留水200ml)

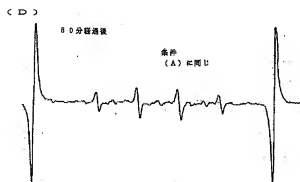
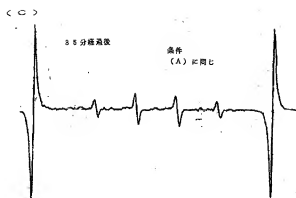
【図2】



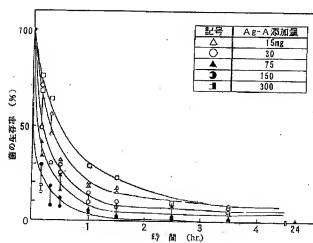
【図5】



【図3】

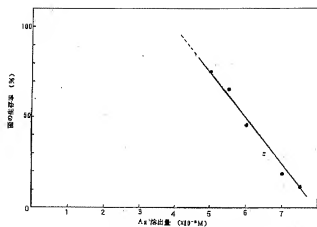


【図6】



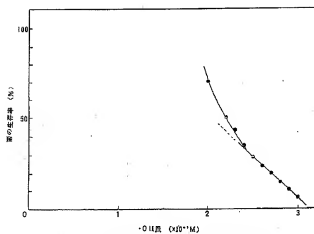
カワラタケにAg-Aを添加
したときの生存率変化
(27℃ 蒸留水200ml)

【図7】



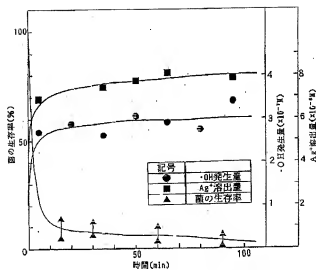
オオウズラタケにAg-A(100mg)を添加した
ときのAg⁺溶出量と菌の生存率と関係
(27℃ 蒸留水200ml)

【図8】



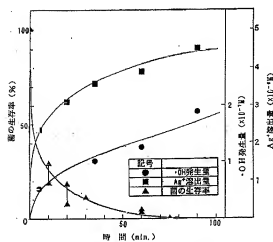
オオウズラタケにAg-A(100mg)を添加した
ときのOH⁻発生量と菌の生存率との関係
(27℃ 蒸留水200ml)

【図9】



オオスズラタケにAg-A(300mg)を添加したときのAg⁺放出量、OH発生量、菌の生存率の経時変化
(27℃ 蒸留水200ml)

【図10】



カワラタケにAg-A(300mg)を添加したときのAg⁺放出量、OH発生量、菌の生存率の経時変化
(27℃ 蒸留水200ml)

【☒ 1 1 】

